

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-354122

(43)Date of publication of application : 24.12.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 11-141893

(71)Applicant : SAMSUNG DISPLAY DEVICES CO LTD

(22)Date of filing : 21.05.1999

(72)Inventor : YOON SANG-YOUNG

CHO SEICHU

RYU JAE-YUL

CHIN KIIN

CHOI WAN-UK

KIN SOCHIN

(30)Priority

Priority number : 98 9818312 Priority date : 21.05.1998 Priority country : KR

98 9837047 08.09.1998 KR

98 9837048 08.09.1998 KR

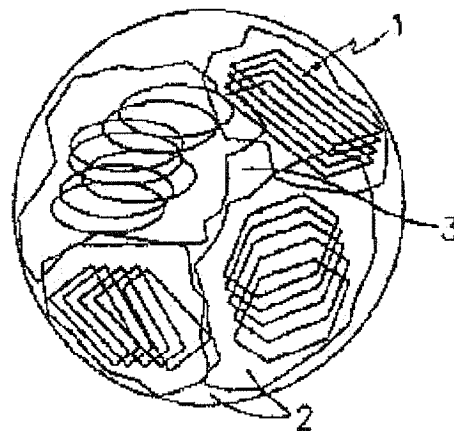
99 9916441 08.05.1999 KR

## (54) LITHIUM SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery negative electrode active material that can improve the filling density of an electrode plate and has an excellent high-rate charge-discharge characteristic and life characteristic.

SOLUTION: This lithium secondary battery negative electrode active material includes a crystalline carbon core and an amorphous carbon shell formed on the crystalline carbon core. In addition, in the negative electrode active material, one or more crystalline carbon primary particles 1 are granulated and amorphous carbon 2 is applied to their surfaces, and substantially spherical particles are included. In the negative electrode active material having above constitution, there are two differential thermal analysis heat generation peaks at a temperature not higher than 1000°C. The lithium secondary battery including the negative electrode active material can use propylene carbonate as its electrolyte.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-354122

(43)公開日 平成11年(1999)12月24日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

4/02

4/02

D

10/40

10/40

A

審査請求 未請求 請求項の数26 O L (全 19 頁)

(21)出願番号 特願平11-141893

(71)出願人 590002817

三星電管株式會社

(22)出願日 平成11年(1999) 5月21日

大韓民國京畿道水原市八達區▲しん▼洞  
575番地

(31)優先権主張番号 1 9 9 8 - 1 8 3 1 2

(72)発明者 尹 相 榮

(32)優先日 1998年 5月21日

大韓民國忠清南道天安市聖城洞山24 - 1

(33)優先権主張国 韓国 (K R)

(72)発明者 ▲ちよう▼ 正 柱

(31)優先権主張番号 1 9 9 8 - 3 7 0 4 7

大韓民國忠清南道天安市聖城洞山24 - 1

(32)優先日 1998年 9月 8日

(72)発明者 柳 在 律

(33)優先権主張国 韓国 (K R)

大韓民國忠清南道天安市聖城洞山24 - 1

(31)優先権主張番号 1 9 9 8 - 3 7 0 4 8

(72)発明者 沈 揆 允

(32)優先日 1998年 9月 8日

大韓民國忠清南道天安市聖城洞山24 - 1

(33)優先権主張国 韓国 (K R)

(74)代理人 弁理士 北村 修一郎

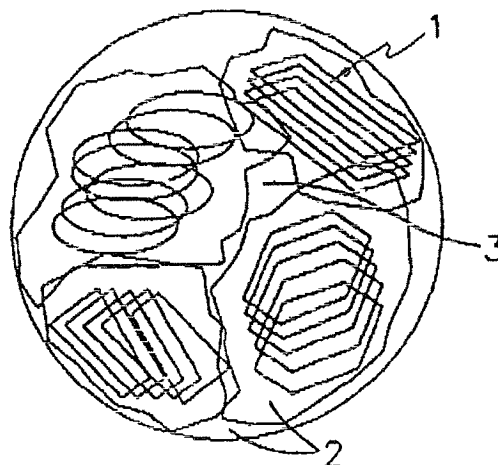
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用負極活物質及びリチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 極板の充填密度を向上させることができ、高率充放電特性及び寿命特性が良好であるリチウム二次電池用負極活物質を提供すること。

【解決手段】 本発明のリチウム二次電池用負極活物質は結晶質炭素コアとこのコア上に形成された非晶質炭素シェルとを含む。また、本発明の負極活物質は1つ以上の結晶質炭素一次粒子が造粒され、表面に非晶質炭素が塗布され、実質的に球形である二次粒子を含む。このような構成の本発明の負極活物質は示差熱分析発熱ピークが1000℃以下で2つ存在する。前記負極活物質を含むリチウム二次電池は電解液としてプロピレンカーボネイトを使用することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶質炭素コアとこのコア上に形成された非晶質炭素シェルとを含むリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項2】 前記結晶質炭素コアの形状は無定形、板状、鱗片状、球形、繊維形又はこれらの混合形態であり、前記結晶質炭素コアはX線回折分析時における(002)プレーン層間距離( $d_{002}$ )が3.35~3.4Åであり、前記非晶質炭素シェルはX線回折分析時における(002)プレーン層間距離( $d_{002}$ )が3.4~3.8Åである請求項1に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項3】 前記負極活物質はX線回折分析時における(002)面と(110)面によるX線回折強度比である $I(110)/I(002)$ が0.04以下である請求項1に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項4】 前記結晶質炭素コアのラマンスペクトロスコーピー強度比である $I(1360)/I(1580)$ は0.3以下であり、前記非晶質炭素シェルのラマンスペクトロスコーピー強度比である $I(1360)/I(1580)$ は0.2以上である請求項1に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項5】 前記結晶質炭素コアの平均の大きさは0.1~30 $\mu\text{m}$ である請求項1に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項6】 前記非晶質炭素シェルの含量は全体活物質の5~50重量%である請求項1に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項7】 1つ以上の結晶質炭素一次粒子が造粒され、表面に非晶質炭素が塗布され、実質的に球形である二次粒子を含むリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項8】 前記結晶質炭素一次粒子の間にはマイクロポロスチャンネル(microporos channel)が形成されていることを特徴とする請求項7に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項9】 前記負極活物質二次粒子の粒径は5~100 $\mu\text{m}$ であり、比表面積は0.5~6 $\text{m}^2/\text{g}$ である請求項7に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項10】 前記結晶質炭素一次粒子の形状は無定形、板状、鱗片状、球形、繊維形またはこれらの混合形態であり、前記結晶質炭素一次粒子はX線回折分析時における(002)プレーン層間距離( $d_{002}$ )が3.35~3.4Åであり、前記非晶質炭素はX線回折分析時における(002)プレーン層間距離( $d_{002}$ )が3.4~3.8Åである請求項7に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項11】 前記負極活物質はX線回折分析時における(002)面と(110)面によるX線回折強度比である $I(110)/I(002)$ が0.04以下である請求項7に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項12】 前記結晶質炭素コアのラマンスペクトロスコーピー強度比である $I(1360)/I(1580)$ は0.3以下であり、前記非晶質炭素のラマンスペクトロスコーピー強度比である $I(1360)/I(1580)$ は0.2以上である請求項7に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項13】 前記非晶質炭素の含量は全体活物質の5~50重量%である請求項7に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項14】 示差熱分析発熱ピークが1000℃以下で2つ存在するリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項15】 前記負極活物質は2つ以上の示差熱分析発熱ピークが互いに重なってショルダを成す示差熱分析発熱ピークを有する請求項14に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項16】 正極活物質を含む正極と、示差熱分析発熱ピークが2つ以上存在し、結晶質炭素と非晶質炭素との複合負極活物質を含む負極と、前記正極と負極との間に位置するセパレータと、前記正極、負極、セパレータに含浸されており、有機溶媒とリチウム塩とを含む電解質と、を含むリチウム二次電池。

【請求項17】 前記有機溶媒はエチレンカーボネイト、ジメチルカーボネイト及びプロピレンカーボネイトを含む溶媒、エチレンカーボネイト、ジメチルカーボネイト、ジエチルカーボネイト及びプロピレンカーボネイトを含む溶媒、エチレンカーボネイト、ジエチルカーボネイト及びプロピルアセテートを含む溶媒からなる群から選択される請求項16に記載のリチウム二次電池。

【請求項18】 前記有機溶媒は、プロピレンカーボネイトを10~50体積%とエチレンカーボネイト及びジメチルカーボネイトを含む請求項17に記載のリチウム二次電池。

【請求項19】 前記有機溶媒は、プロピレンカーボネイトを5~30体積%とエチレンカーボネイト、ジメチルカーボネイト及びジエチルカーボネイトを含む請求項17に記載のリチウム二次電池。

【請求項20】 前記有機溶媒は、プロピレンアセテートを5~50体積%とエチレンカーボネイト及びジエチルカーボネイトをさらに含む請求項17に記載のリチウム二次電池。

【請求項21】 前記有機溶媒は、環状カーボネイト51体積%以上と鎖カーボネイトを含む請求項17に記載のリチウム二次電池。

【請求項22】 前記環状カーボネイトは、エチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト及びこれらの混合物からなる群から選択される請求項21に記載のリチウム二次電池。

【請求項23】 前記鎖カーボネイトは、ジメチルカーボネイト、エチルメチルカーボネイト、ジエチルカーボ

ネイト及びこれらの混合物からなる群から選択される請求項21に記載のリチウム二次電池。

【請求項24】 前記負極活物質は、結晶質炭素コアと前記コア上に形成された非晶質炭素シェルとを含む微細粒子を含む請求項21に記載のリチウム二次電池。

【請求項25】 前記負極活物質は、結晶質炭素一次粒子が造粒されており、表面に非晶質炭素が塗布されている二次粒子を含む請求項21に記載のリチウム二次電池。

【請求項26】 前記正極活物質は $\text{LiMn}_2$  (MはCo、Ni、Mnまたはこれらの混合物であり、NはO、S、F及びこれらの混合物である)、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_y$  ( $0 < x < 1$ 、 $0 < y \leq 2$ ) からなる群から選択される請求項21に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池用負極活物質及び前記活物質を利用したリチウム二次電池に係り、より詳しくは極板の充填密度を向上させることができ、高率充放電特性及び寿命特性が良好であるリチウム二次電池用負極活物質及びそれを利用したリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池、その中でもリチウムイオン電池又はリチウムイオンポリマー電池の負極活物質としては炭素活物質が主に使用されている。この炭素活物質は、結晶質炭素活物質と非晶質炭素活物質とに大きく分類される。結晶質炭素活物質としては天然黒鉛があり、また、ピッチなどを2000℃以上で高温焼成することによって得られる人造黒鉛がある。非晶質炭素活物質は、黒鉛化度が低かったりX線回折において回折線がほとんど現れない炭素活物質であって、石炭系ピッチ又は石油系ピッチを焼成して得たソフトカーボンや、フェノール樹脂などの高分子樹脂を焼成して得たハードカーボンなどがある。

【0003】前記結晶質炭素活物質は電圧平坦性と共に高い充放電効率を備えるなどの長所を有する。これに対して、非晶質炭素は、高い放電容量を有するが、非可逆容量も高いため充放電効率が低下して電圧平坦性も劣るという短所がある。

【0004】従って、結晶質炭素物質が主に使用されている。このような天然黒鉛、人造黒鉛などの結晶質炭素活物質を電池に適用するためには粉碎、分級工程を経るが、この時に結晶質炭素活物質の高い結晶化度によって無定形又は板状の活物質が発生することは不可避である。この無定形又は板状の結晶質炭素活物質を極板にそのまま適用する場合、その形状によって低いタップ密度を有するようになる。また、活物質を極板に充填した後にプレッシング(pressing)する時、無定形の活物質粒子

が完全配向するためリチウムイオンの挿入、脱離の不利な基底面(basal plane)のみが電解液の方に露出して高率充放電特性が低下し、充放電時に極板の体積膨脹及び収縮の幅が大きくなり寿命特性が低下する。また、結晶質炭素活物質はエッジ部分にグラフェンシート(graphene sheet)が非常に発達していて電解液との副反応が激しいので、高い初期充放電効率が要求されるリチウム二次電池に適用するのは難しい(Journal of Electrochemical Society 137 (1990) 2009)。特に、プロピレンカーボネイト系電解液を結晶質炭素活物質に適用する場合、この電解液のコーインターカレーション(co-intercalation)によって結晶質黒鉛層が剥離する現象が発生し、これによってリチウムイオンの挿入、脱離がきちんと行われないので活物質の初期効率が減少して電池の容量が低下する。

【0005】このため、前記結晶質炭素と非晶質炭素の長所を全て利用するために、2つの活物質を混合して使用しようとする努力がなされた。米国特許5,344,726号は、高結晶性炭素物質の表面に非晶質炭素層を被せて電解液の分解反応を抑制することによって初期充放電効率を増加させる方法を提案した。しかし、この方法は、非晶質炭素層の厚さが薄すぎるために安価の無定形又は板状結晶質炭素核の形状を改善することが困難であり、依然として極板の充填密度を向上させることができなかった。また、極板のプレッシング工程でこの無定形活物質の核である高結晶質黒鉛が完全配向するために高率充放電特性及び寿命特性が低下する。

【0006】米国特許5,401,598号は、ピッチとトルエンの混合溶液に黒鉛粉末を入れ沸騰させることによって黒鉛の表面にピッチを導入した後、これを成形、炭化して多層構造の炭素活物質を製造する方法を提案した。この活物質は非晶質部分の含量が35体積%以上であるので、過大な非晶質炭素の影響によって電圧平坦性が不良である。また、前記発明による製造方法は、非晶質炭素前駆体バルクと黒鉛系粒子の混合物を炭化した後に粉碎するため、非晶質炭素と黒鉛粒子との間の界面が表面に現われて実質的には非晶質炭素をコーティングする効果を得ることができず、電解液との副反応による初期充放電効率の低下を招く。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】その他にも活物質に導電剤を添加する方法、導電性が優れた金属被膜を形成することができる金属を使用して複合極板を製造する方法、2種類以上の活物質を混合(mixing)する方法など、極板の充填密度、高率充放電特性、寿命特性を向上させるための多様な試みがあったが、その効果が十分ではなかった。

【0008】本発明はこのような問題点を解決するためのものであって、その目的は高率充放電特性などの電気化学的特性を低下させずに極板の充填密度を向上させ得

るリチウム二次電池用負極活物質を提供することにある。本発明の他の目的は電圧平坦性が優れると共に初期充放電効率、高率充放電特性及び寿命特性が良好であるリチウム二次電池用負極活物質を提供することにある。本発明のまた他の目的は前記負極活物質を使用したリチウム二次電池を提供することにある。本発明の他のまた目的は電解液の種類に拘らずに大きな用量及び高い効率を有して寿命特性が優れたリチウム二次電池を提供することにある。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するための本発明の構成は、請求項1に記載されたように、結晶質炭素コアとこのコア上に形成された非晶質炭素シェルとを含むリチウム二次電池用負極活物質にある。また、前記目的を達成するための本発明の構成は、請求項2に記載されたように、請求項1記載の発明において、前記結晶質炭素コアの形状は無定形、板状、鱗片状、球形、繊維形又はこれらの混合形態であり、前記結晶質炭素コアはX線回折分析時における(002)プレーン層間距離( $d_{002}$ )が3.35~3.4Åであり、前記非晶質炭素シェルはX線回折分析時における(002)プレーン層間距離( $d_{002}$ )が3.4~3.8Åであることにある。また、前記目的を達成するための本発明の構成は、請求項3に記載されたように、請求項1記載の発明において、前記負極活物質はX線回折分析時における(002)面と(110)面によるX線回折強度比である $I(110)/I(002)$ が0.04以下であることにある。また、前記目的を達成するための本発明の構成は、請求項4に記載されたように、請求項1記載の発明において、前記結晶質炭素コアのラマンスペクトロスコピー強度比である $I(1360)/I(1580)$ は0.3以下であり、前記非晶質炭素シェルのラマンスペクトロスコピー強度比である $I(1360)/I(1580)$ は0.2以上であることにある。また、前記目的を達成するための本発明の構成は、請求項5に記載されたように、請求項1記載の発明において、前記結晶質炭素コアの平均の大きさは0.1~30 $\mu\text{m}$ であることにある。また、前記目的を達成するための本発明の構成は、請求項6に記載されたように、請求項1記載の発明において、前記非晶質炭素シェルの含量は全体活物質の5~50重量%であることにある。また、前記目的を達成するための本発明の構成は、請求項7に記載されたように、1つ以上の結晶質炭素一次粒子が造粒され、表面に非晶質炭素が塗布され、実質的に球形である二次粒子を含むリチウム二次電池用負極活物質にある。また、前記目的を達成するための本発明の構成は、請求項8に記載されたように、請求項7記載の発明において、前記結晶質炭素一次粒子の間にはマイクロポロスチャンネル(microporos channel)が形成されていることにある。また、前記目的を達成するための本発明の構成は、請求項

9に記載されたように、請求項7記載の発明において、前記負極活物質二次粒子の粒径は5~100 $\mu\text{m}$ であり、比表面積は0.5~6 $\text{m}^2/\text{g}$ であることにある。また、前記目的を達成するための本発明の構成は、請求項10に記載されたように、請求項7記載の発明において、前記結晶質炭素一次粒子の形状は無定形、板状、鱗片状、球形、繊維形またはこれらの混合形態であり、前記結晶質炭素一次粒子はX線回折分析時における(002)プレーン層間距離( $d_{002}$ )が3.35~3.4Åであり、前記非晶質炭素はX線回折分析時における(002)プレーン層間距離( $d_{002}$ )が3.4~3.8Åであることにある。また、前記目的を達成するための本発明の構成は、請求項11に記載されたように、請求項7記載の発明において、前記負極活物質はX線回折分析時における(002)面と(110)面によるX線回折強度比である $I(110)/I(002)$ が0.04以下であることにある。また、前記目的を達成するための本発明の構成は、請求項12に記載されたように、請求項7記載の発明において、前記結晶質炭素コアのラマンスペクトロスコピー強度比である $I(1360)/I(1580)$ は0.3以下であり、前記非晶質炭素のラマンスペクトロスコピー強度比である $I(1360)/I(1580)$ は0.2以上であることにある。また、前記目的を達成するための本発明の構成は、請求項13に記載されたように、請求項7記載の発明において、前記非晶質炭素の含量は全体活物質の5~50重量%であることにある。また、前記目的を達成するための本発明の構成は、請求項14に記載されたように、示差熱分析発熱ピークが1000℃以下で2つ存在するリチウム二次電池用負極活物質にある。また、前記目的を達成するための本発明の構成は、請求項15に記載されたように、請求項14記載の発明において、前記負極活物質は2つ以上の示差熱分析発熱ピークが互いに重なってショルダを成す示差熱分析発熱ピークを有することにある。また、前記目的を達成するための本発明の構成は、請求項16に記載されたように、正極活物質を含む正極と、示差熱分析発熱ピークが2つ以上存在し、結晶質炭素と非晶質炭素との複合負極活物質を含む負極と、前記正極と負極との間に位置するセパレータと、前記正極、負極、セパレータに含浸されており、有機溶媒とリチウム塩とを含む電解質とを含むリチウム二次電池にある。また、前記目的を達成するための本発明の構成は、請求項17に記載されたように、請求項16記載の発明において、前記有機溶媒はエチレンカーボネイト、ジメチルカーボネイト及びプロピレンカーボネイトを含む溶媒、エチレンカーボネイト、ジメチルカーボネイト、ジエチルカーボネイト及びプロピレンカーボネイトを含む溶媒、エチレンカーボネイト、ジエチルカーボネイト及びプロピルアセテートを含む溶媒からなる群から選択されることにある。また、前記目的を達成するための本発明の構成

は、請求項18に記載されたように、請求項17記載の発明において、前記有機溶媒は、プロピレンカーボネイトを10～50体積％とエチレンカーボネイト及びジメチルカーボネイトを含むことにある。また、前記目的を達成するための本発明の構成は、請求項19に記載されたように、請求項17記載の発明において、前記有機溶媒は、プロピレンカーボネイトを5～30体積％とエチレンカーボネイト、ジメチルカーボネイト及びジエチルカーボネイトを含むことにある。また、前記目的を達成するための本発明の構成は、請求項20に記載されたように、請求項17記載の発明において、前記有機溶媒は、プロピルアセテートを5～50体積％とエチレンカーボネイト及びジエチルカーボネイトをさらに含むことにある。また、前記目的を達成するための本発明の構成は、請求項21に記載されたように、請求項17記載の発明において、前記有機溶媒は、環状カーボネイト51体積％以上と鎖カーボネイトを含むことにある。また、前記目的を達成するための本発明の構成は、請求項22に記載されたように、請求項21記載の発明において、前記環状カーボネイトは、エチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト及びこれらの混合物からなる群から選択されることにある。また、前記目的を達成するための本発明の構成は、請求項23に記載されたように、請求項21記載の発明において、前記鎖カーボネイトは、ジメチルカーボネイト、エチルメチルカーボネイト、ジエチルカーボネイト及びこれらの混合物からなる群から選択されることにある。また、前記目的を達成するための本発明の構成は、請求項24に記載されたように、請求項21記載の発明において、前記負極活物質は、結晶質炭素コアと前記コア上に形成された非晶質炭素シェルを含む微細粒子を含むことにある。また、前記目的を達成するための本発明の構成は、請求項25に記載されたように、請求項21記載の発明において、前記負極活物質は、結晶質炭素一次粒子が造粒されており、表面に非晶質炭素が塗布されている二次粒子を含むことにある。また、前記目的を達成するための本発明の構成は、請求項26に記載されたように、請求項21記載の発明において、前記正極活物質は $\text{LiMn}_2$  (MはCo、Ni、Mnまたはこれらの混合物であり、NはO、S、F及びこれらの混合物である)、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_y$  ( $0 < x < 1$ 、 $0 < y \leq 2$ ) からなる群から選択されることにある。

【0010】[作用]前記の本発明の目的を達成するために本発明は、結晶質炭素コアとこのコア上に形成された非晶質炭素シェルを含む微細粒子を含むリチウム二次電池用負極活物質を提供する。本発明はまた、1つ以上の結晶質炭素一次粒子が造粒され、表面に非晶質炭素が塗布されて実質的に球形である二次粒子を含むリチウム二次電池用負極活物質を提供する。前記本発明の負極活物

質は示差熱分析時の発熱ピークが1000℃以下で2つ以上存在する負極活物質である。

【0011】さらに、本発明は正極活物質を含む正極と；示差熱分析発熱ピークが2つ以上存在し、結晶質炭素と非晶質炭素との複合負極活物質を含む負極と；前記正極と負極との間に位置するセパレータと；前記正極、負極、セパレータに含浸されており、有機溶媒とリチウム塩とを含む電解質と；を含むリチウム二次電池を提供する。前記有機溶媒としては環状カーボネイト51体積％以上と鎖カーボネイトとを混合して使用することができる。また、前記有機溶媒としてはエチレンカーボネイト、ジメチルカーボネイト及びプロピレンカーボネイトを含む溶媒、エチレンカーボネイト、ジメチルカーボネイト、ジエチルカーボネイト及びプロピレンカーボネイトを含む溶媒、エチレンカーボネイト、ジエチルカーボネイト及びプロピルアセテートを含む溶媒からなる群から選択されるものを使用することができる。

【0012】本発明による活物質は球形であるので極板充填密度を向上させることができ、高結晶質高配向性炭素粒子のランダム配向が誘導されるため充放電時に極板の一方への体積膨脹及び収縮を最小化して電池の寿命特性を向上させることができ、極板のプレッシング工程時に無定形或いは板状活物質の完全配向を抑制するので極板密度の急増を防止することができる。また、適正量の非晶質炭素で結晶質炭素をコーティングすることによって電圧平坦性が優れ、活物質粒子にマイクロボスチャンネルを形成することによって電解液の含浸が容易になるので、高率充放電特性が優れた電池を提供することができる。さらに、適正粒度以下の使用が不可能な結晶質炭素粒子を適正粒度に制御することができるので生産性を高め、活物質製造費用を節減することができる。つまり、本発明による電池は極板の充填密度を向上させ得る球形活物質を採用することによって高容量を有し、高率充放電特性及び寿命特性が良好で、特に、プロピレンカーボネイト、ジエチルカーボネイト又はプロピルアセテートなどを含む電解液を使用することによって低温特性及び安全性が優れている。

【0013】

【発明の効果】その結果、容量及び効率が優れ、高率充放電容量及び寿命特性が優れたリチウム二次電池用負極活物質及びリチウム二次電池を提供することができた。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を示すが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0015】本発明のリチウム二次電池用負極活物質は結晶質炭素と非晶質炭素とを全て含む活物質であって、示差熱分析時の発熱ピークが1000℃以下で2つ以上現われる活物質である。本発明の負極活物質は形状に応じて単一粒子から形成されたものと一次粒子が造粒された二次粒子から形成されたものとに区分し得る。

【0016】1. 単一粒子から形成された負極活物質  
本発明の単一粒子から形成された負極活物質は、結晶質炭素コアとこのコア上に形成された非晶質炭素シェルを含む。このような構造の負極活物質を製造する方法の一例にはコーティング法と含浸法があり、これら方法を説明すると次の通りである。

#### 1) コーティング法

非晶質炭素前駆体を有機溶媒に溶解した後、ここに結晶質炭素粒子を混合して結晶質炭素の表面に非晶質炭素前駆体をコーティングする。この混合溶液を還流反応させて、汙過して得た粉末を約1000℃で熱処理する方法が使用され得る。前記結晶質炭素としては結晶質黒鉛をそのまま使用することができ、硫酸などの強酸性溶液で還流(refluxing)して活性化させたものを使用することもできる。前記方法で製造された負極活物質の粒径は5～100μmであるのが好ましく、さらに好ましくは10～65μmである。粒径が100μmを超えると、好ましい極板充填密度を得るのが難しく、粒径が5μm未満であると、電解液と好ましくない副反応を発生させる恐れがある。また、この負極活物質の比表面積は5～6m<sup>2</sup>/gであるのが好ましい。比表面積が6m<sup>2</sup>/gを超えると、電解液と好ましくない副反応を発生させる恐れがあり、0.5m<sup>2</sup>/g未満であると、電解液と接触する面積が狭いために充放電反応が容易ではない。

#### 【0017】2) 含浸法

非晶質炭素前駆体を有機溶媒に溶解した後、ここに結晶質炭素粒子を含浸させ、非晶質炭素が含浸された結晶質炭素粒子を前記溶媒から取り出して炭化させて負極活物質を製造する。

【0018】2. 一次粒子が造粒された二次粒子から形成された負極活物質

二次粒子から形成された本発明の負極活物質は、図1に示されたように、1つ以上の結晶質炭素一次粒子1が造粒され、その造粒された固まりの表面に非晶質炭素4が塗布されて実質的に球形である。前記結晶質炭素一次粒子1は非晶質炭素2をバインダとして互いに造粒されている。このように形成された前記一次粒子の間にはマイクロボロスチャンネル(microporos channel)3が形成され得る。

【0019】前記構造の負極活物質を製造する代表的な方法は造粒法であって、より詳しく説明すると次の通りである。非晶質炭素前駆体を溶媒に添加して非晶質炭素前駆体溶液を製造する。得られた溶液内に非晶質炭素前駆体は溶解、溶融、軟化(softening)、或いは分散されている。前記溶媒としては有機溶媒、無機溶媒などを使用することができ、その例としてトルエン、テトラヒドロフラン、ベンゼン、メタノール、エタノール、ヘキサン、シクロヘキサン、水などを挙げることができる。場合に応じてこれらの混合物を使用してもよい。

【0020】前記非晶質炭素前駆体としては石炭系ピッ

チ、石油系ピッチ、石炭系オイル、石油系重質油又はフェノール樹脂、フラン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、セルロース樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂などの高分子樹脂を使用することができ、この中から、より高容量で小さい非可逆容量を有するように石炭系ピッチ、石油系ピッチを使用するのが好ましい。特に、石炭系ピッチ又は石油系ピッチをトルエン、テトラヒドロフランなどの有機溶媒に溶解して抽出させ、有機溶媒不溶性成分が除去された有機溶媒溶解性ピッチを使用するのがより好ましい。

【0021】前記非晶質炭素前駆体溶液で1つ以上の結晶質炭素微細粒子をコーティング及び造粒する工程を実施した後、球形化する工程を実施して二次粒子を製造する。前記結晶質炭素としては安価の無定形又は板状の結晶質炭素粒子を使用することができ、その他にも板状、鱗片状(flake)、球形又は繊維状の炭素粒子を単独又は2つ以上混合して使用することができる。勿論、この結晶質炭素としては天然黒鉛と人造黒鉛の両方が使用可能である。前記結晶質炭素としては粉碎及び分級工程を実施した結晶質炭素を使用することができ、粉碎及び分級工程を実施した結晶質炭素を一部含む結晶質炭素を使用することもできる。結晶質炭素の平均の大きさは0.1～30μmであるのが好ましい。

【0022】前記コーティング及び造粒する工程は、結晶質炭素を非晶質炭素前駆体溶液で混合造粒(mixing and agglomeration)させるか結晶質炭素に非晶質炭素前駆体溶液を噴霧乾燥(spray drying)させるか噴霧熱分解(spray pyrolysis)することによって実施される。前記コーティング及び造粒工程とはほぼ同時に球形化が進められて二次粒子が製造され、この二次粒子をそのまま活物質として使用することができるが、炭化工程を実施した後に活物質として使用するのが好ましい。前記球形化された二次粒子を700～1400℃で炭化させて負極活物質を製造する。

【0023】前記炭化工程の前又は後に所定の大きさを有する活物質を選別するための粉碎及び／又は分級工程を実施することができる。

【0024】前記混合造粒工程をより詳しく説明すると次の通りである。結晶質炭素微細粒子を非晶質炭素前駆体溶液と混合する。この工程で微細黒鉛粒子を一部含む結晶質黒鉛をさらに添加することもできる。前記非晶質炭素前駆体と微細黒鉛粒子は1:1～1:8の重量比で混合することができ、好ましくは1:4～1:6の重量比で混合する。非晶質炭素前駆体の量が微細黒鉛粒子の量より多い場合、最終的に得られる活物質における非晶質炭素部分が過多になるので、この活物質を採用する電池の電圧平坦性が不良になるおそれがある。非晶質炭素前駆体の量が微細黒鉛粒子の1/8未満であると、非晶質炭素前駆体が微細黒鉛粒子を効果的に結合(binding)させることができないという問題点が発生する。

【0025】前記混合物にテトラヒドロフランなどの有機溶媒を添加して攪拌した後、これを蒸留して多数個の微細黒鉛粒子又は微細黒鉛粒子を含む結晶質黒鉛が非晶質炭素前駆体によって結合された形態の物質を製造する。

【0026】得られた生成物を窒素雰囲気下の約400～500℃、好ましくは430～450℃で10時間以上加熱して微細黒鉛粒子間のバインダ(binder)として作用する非晶質炭素前駆体を100%メソフェーズ(mesophase)に転換させる。前記窒素雰囲気下の熱処理工程で最終活物質の非晶質炭素層が相対的に厚く形成され、この工程を実施しないと最終活物質の非晶質炭素層が相対的に薄くなる可能性がある。

【0027】次いで、これを減圧下で加熱してこの物質内に存在する低分子体を除去した後、900～1200℃で熱処理する。次いで、電池用活物質としての適正粒度を有するように、即ち平均粒径が15～40μmになるように粉碎加工して非晶質炭素を媒介として結合された微細黒鉛粒子からなる活物質を取得する。さらに、本発明の活物質は結晶質炭素である微細黒鉛粒子を非晶質炭素でコーティングした形態であるので、電解質のコーインターカレーションが防止されて負極の非可逆容量を減少させることができる。

【0028】本発明の負極活物質のX線回折分析を実施した結果、活物質中の結晶質炭素粒子の(002)プレーン層間距離 $d_{002}$ は3.35～3.4Åであり、バインダ役割を果す非晶質炭素の(002)プレーン層間距離 $d_{002}$ は3.4～3.8Åであった。

【0029】本発明による活物質における非晶質炭素の含量は全体活物質の5～50重量%であるのが好ましい。非晶質炭素の含量が5重量%未満であると、結晶質炭素の形状を好ましく改善するのが難しく、50重量%を超えると、過多な非晶質炭素によって電圧平坦性が不良になる可能性がある。

【0030】製造された活物質は球形の活物質であって、極板の充填密度を向上させることができ、極板のブレッシング工程時に高結晶質高配向性炭素粒子のランダム配向を誘導してリチウムイオンの挿入、脱離の時に極板の一方方向への体積膨脹及び収縮を最小化することができる。さらに、結晶質炭素と非晶質炭素を含む一次粒子の間に形成されたマイクロボロスチャンネルが充放電時の電解液の含浸を容易にして電池の高率充放電特性及び寿命特性を向上させることができる。

【0031】本発明の負極活物質は示差熱分析時の発熱ピークが2つ以上であり、この2つ以上の発熱ピークが互いに重なるので、ショルダ(shoulder)を成す炭素材活物質は結晶質黒鉛及び非晶質炭素の長所を最大化することができる。一般には、結晶質黒鉛に対して示差熱分析を実施すると1つの発熱ピークが800℃以上で存在し、非晶質炭素の場合には1つの発熱ピークが700℃

以下で存在する。

【0032】前記方法で製造された活物質に対して示差熱分析を実施すると、非晶質炭素の発熱ピーク( $P_{\text{carbon}}$ )の位置には大きな変化はないが、結晶質黒鉛の発熱ピーク( $P_{\text{graphite}}$ )は結晶質黒鉛の本来の発熱ピーク位置である800℃より低い方に移動するので、これら発熱ピークが互いに分離されず重なるショルダ(shoulder)をなす。そのため、本発明による活物質は非晶質炭素の発熱ピークと結晶質黒鉛の発熱ピークとの温度差が減少して約200℃、好ましくは約100℃の温度差を有する。特に、前記発熱ピークが550～900℃で存在し、非晶質炭素の発熱ピークと結晶質黒鉛の発熱ピークとの強度比(peak intensity ratio)である $P_{\text{carbon}}/P_{\text{graphite}}$ が1以下であるときには、活物質としてより好ましい特性を有した。 $P_{\text{carbon}}/P_{\text{graphite}}$ が1を超える活物質は、非晶質炭素の量が相対的に多いので充放電効率などの電池特性が低下するおそれがある。ただし、本発明による活物質の結晶質黒鉛部分にボロンが添加される時には、結晶質黒鉛の発熱ピークが900℃以上、約960℃程度で存在することもある。結晶質黒鉛の製造時にボロンを添加すると黒鉛化温度を低くする低めることができるという長所があるので、本技術分野では結晶質黒鉛の製造時に時々ボロンを添加することもある。

【0033】前記のように、結晶質黒鉛の表面に非晶質炭素の被膜を被せたり、造粒球形化を通じて結晶質黒鉛と非晶質炭素の複合化を行うと、炭化工程時に非晶質炭素被膜が結晶質黒鉛の影響を受けて結晶質が増加するので、非晶質炭素の短所を減少させ、さらにこの非晶質炭素被膜が結晶質黒鉛を囲むようになるので、結晶質黒鉛の短所も減少する。

【0034】また、本発明の負極活物質は、(110)面と(002)面のX線回折強度比である $I(110)/I(002)$ が0.04以下であるという物性を有し、結晶質黒鉛とターボストラチック(turbostratic)構造を有する非晶質炭素とから構成される。前記結晶質黒鉛のラマンスペクトロスコピー(Raman Spectroscopy)強度比である $I(1360)/I(1580)$ は0.3以下であり、前記非晶質炭素のラマンスペクトロスコピーは0.2以上である。本明細書で、ターボストラチック構造とは、極めて低い結晶度及び小さな結晶大を有して非晶質構造と類似し、多少無秩序な方向性(orientation)を有する構造を意味する。

【0035】このように、本発明の負極活物質は電解液と接触する表面が非晶質炭素又はターボストラチック構造の炭素であるので、従来の黒鉛を負極活物質として使用するリチウムイオン二次電池では電解質の有機溶媒として使用できなかったプロピレンカーボネイトを使用することができる。

【0036】一般に負極活物質として使用される黒鉛



は、容量は増大させることができるが、電解質との反応性が高いという問題があった。従って、黒鉛化炭素に対して優れた充放電性能を有する電解質としてエチレンカーボネイト、ジメチルカーボネイト、エチルメチルカーボネイトとジエチルカーボネイトのような線形カーボネイトが提案された。特に、エチレンカーボネイトは黒鉛系炭素活物質との反応性が小さいが、粘性が大きく融点が約36℃であるために低温性能を確保することができないという短所がある。このような問題点を解決するために、融点の低いプロピレンカーボネイトを使用する方法が提案されている。しかし、この場合にも、プロピレンカーボネイトが黒鉛化炭素と急激に反応することによって非可逆容量損失が大きく増加するという問題がある。このような問題によって、従来は電解質の有機溶媒としてプロピレンカーボネイトを使用することができなかったが、本発明の負極活物質は表面が完全な結晶質ではないターボストラチックな構造を有するので、黒鉛化炭素との反応性が低下する。これによって、プロピレンカーボネイトの使用による充放電容量及び効率が低下するという問題点を防止することができ、エチレンカーボネイトの含量を増加させることができるため充放電寿命を増加させることができる。

【0037】即ち、本発明において使用可能な電解質の有機溶媒は、エチレンカーボネイトとプロピレンカーボネイト又はこれらの混合物の環状カーボネイト51体積%以上とジメチルカーボネイト、エチルメチルカーボネイト、ジエチルカーボネイト又はこれらの混合物の線形カーボネイトを使用することができる。さらに、プロピルアセテートを使用することもできる。

【0038】また、本発明において使用可能な電解質の有機溶媒としては、エチレンカーボネイト、ジメチルカーボネイト及びプロピレンカーボネイトを含む溶媒を使用することができる。ここで、この溶媒はプロピレンカーボネイトを10～50体積%含み、エチレンカーボネイトとジメチルカーボネイトは同量比で含まれるのが好ましい。この溶媒はプロピレンカーボネイトの代わりにジエチルカーボネイトを全体電解液の13重量%以上含むことも可能である。

【0039】本発明のその他の電解質の有機溶媒としては、エチレンカーボネイト、ジメチルカーボネイト、ジエチルカーボネイト及びプロピレンカーボネイトを含む溶媒を使用することができる。この溶媒はプロピレンカーボネイトを5～30体積%含むのが好ましく、エチレンカーボネイト、ジメチルカーボネイト及びジエチルカーボネイトの体積比は3:3:1であるのが好ましい。

【0040】さらに、本発明において使用可能な電解質の有機溶媒としては、エチレンカーボネイト、ジエチルカーボネイト及びプロピルアセテートを含む溶媒を使用することができる。この溶媒はプロピルアセテートのようなアルキルアセテートを5～60体積%含み、エチレ

ンカーボネイトとジエチルカーボネイトを同量比含むのが好ましい。

【0041】本発明ではこのような有機溶媒に使用されるリチウム塩として、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiBF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ を挙げることができる。

【0042】本発明のリチウム二次電池で使用される正極は、正極活物質として $\text{LiMN}_2$  (MはCo、Ni、Mn又はこれらの混合物であり、NはO、S、F及びこれらの混合物である)、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_y$  ( $0 < x < 1$ 、 $0 < y \leq 2$ )等のリチウム遷移金属酸化物を使用して製造されたものを使用することができる。

【0043】本発明の負極及び正極の製造方法は通常の製造方法を利用し、例えば、バインダであるポリビニリデンフルオライドと共にN-メチルピロリドンに溶解して活物質スラリーを製造した後、これを集電体であるホイルに塗布、乾燥することで製造することができる。

【0044】本発明におけるセパレータとしては一般のリチウムイオン二次電池に使用されるポリエチレン、ポリプロピレン材質の多孔性高分子フィルムを使用することができる。固体電解質を採用するリチウムイオンポリマー電池を製造する場合には、前記多孔性のポリプロピレンフィルム等のセパレータを別途に使用する必要がなく、固体ポリマー電解質がセパレータと電解質の役割を兼ねる。ポリビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレンのコポリマーマトリックスにジブチルフタレート(dibutyl phthalate)等の可塑剤を利用して前記本発明による電解液を含浸させることで固体電解質を製造することができる。前記コポリマーマトリックスの他にもポリアクリロニトリルなどのポリマーマトリックスを使用し得る。

【0045】本技術分野の当業者は前記本発明の負極、正極、電解質及びセパレータを利用して公知された電池製造方法によってリチウムイオン二次電池を容易に製造することができる。本技術分野の当業者は前記本発明による負極活物質及び電解液を使用して公知された電池製造方法によって容易にリチウムイオン電池、リチウムイオンポリマー電池などのリチウム二次電池を製造することができる。勿論、円筒形電池、角形電池、コイン電池など電池の形態は自由自在に形成することができる。

【0046】

【実施例】以下、本発明の理解を促すために好ましい実施例を提示する。しかし、下記の実施例は本発明に対するより容易な理解のために提供されるものにすぎず、本発明が下記の実施例に限定されるのではない。

【0047】実施例1

石炭系ピッチをテトラヒドロフランで処理してテトラヒドロフラン不溶性成分を除去し、可溶性成分のみで構成されたテトラヒドロフラン可溶性ピッチを製造した。テ

トラヒドロフランに石炭系ピッチを溶解して製造した溶液(固形分30%)、即ち非晶質炭素前駆体溶液を準備した。粉末造粒器に粒径が約 $5\mu\text{m}$ である板状人造黒鉛300gを投入した後、熱風を利用して乾燥した。製造された非晶質炭素前駆体溶液500gを二流体ノズルによって流動している板状人造黒鉛粉体に約 $13\text{g}/\text{min}$ の速度で噴霧供給した。この時、板状人造黒鉛と非晶質炭素前駆体の重量比は5:2とした。次いで、円板回転数を500rpmにして非晶質炭素前駆体溶液がコーティングされた状態の板状人造黒鉛粒子を回転する円板上で転がすことによってこれら粒子が多数個集まって結合された後、球形化されて二次粒子が形成された。このように球形化された物質を乾燥した後、 $1000^{\circ}\text{C}$ で2時間熱処理して電池用活物質を製造した。

#### 【0048】実施例2

板状人造黒鉛の代わりに粒径が約 $18\mu\text{m}$ である天然黒鉛粒子を使用したこと以外は実施例1と同様に実施した。

#### 【0049】実施例3

板状人造黒鉛の代わりに粒径が約 $18\mu\text{m}$ である天然黒鉛粒子と粒径が約 $6\mu\text{m}$ である板状人造黒鉛とが4:1重量比で混合された混合物を使用したこと以外は実施例1と同様に実施した。

#### 【0050】実施例4

板状人造黒鉛の代わりに粒径が約 $18\mu\text{m}$ である天然黒鉛粒子と粒径が約 $5\mu\text{m}$ である無定形人造黒鉛とが4:1重量比で混合された混合物を使用したこと以外は実施例1と同様に実施した。

#### 【0051】実施例5

板状人造黒鉛の代わりに粒径が約 $18\mu\text{m}$ である天然黒鉛粒子と粒径が約 $6\mu\text{m}$ である板状人造黒鉛とが3:2重量比で混合された混合物を使用したこと以外は実施例1と同様に実施した。

#### 【0052】実施例6

板状人造黒鉛の代わりに粒径が約 $18\mu\text{m}$ である天然黒鉛粒子と粒径が約 $6\mu\text{m}$ である板状人造黒鉛とが4:1重量比で混合された混合物を使用し、投入された結晶質炭素粒子と非晶質炭素前駆体との重量比を5:1としたこと以外は実施例1と同様に実施した。

#### 【0053】実施例7

板状人造黒鉛の代わりに粒径が約 $18\mu\text{m}$ である天然黒鉛粒子と粒径が約 $6\mu\text{m}$ である板状人造黒鉛とが4:1重量比で混合された混合物を使用し、石炭系ピッチの代わりにフェーノル樹脂を使用したこと以外は実施例6と同様に実施した。

#### 【0054】実施例8

石炭系ピッチの代わりにナフタクラキング重質油(PFO、三星総合化学)を使用し、溶媒としてテトラヒドロフランの代わりにトルエンを使用したこと以外は実施例6と同様に実施した。

#### 【0055】比較例1

板状人造黒鉛粉末を活物質として使用し、実施例1と同様の方法を使用して極板及び電池を製造した。

#### 【0056】比較例2

粒径が約 $18\mu\text{m}$ である鱗片状天然黒鉛粉末を活物質として使用し、実施例1と同様の方法を使用して極板及び電池を製造した。

#### 【0057】比較例3

粒径が約 $18\mu\text{m}$ である天然黒鉛及び粒径が約 $6\mu\text{m}$ である板状人造黒鉛の3:2重量比の混合物100gを、非晶質炭素前駆体であるフェーノル樹脂20gをテトラヒドロフランに溶解した混合溶液(濃度:20%)に入れた後、還流反応させて濾過させた。得られた粉末を $1000^{\circ}\text{C}$ で2時間炭化させて結晶質炭素コアと非晶質炭素シェルを有する炭素活物質を得た。この活物質を使用して実施例1と同様の方法を使用して極板及び電池を製造した。結合剤として、ポリビニリデンフルオライドをN-メチルピロリドンに溶解した溶液に、前記活物質を混合してスラリーを製造した。このスラリーを銅ホイル集電体にキャストリングして負極極板を製造した。この極板を作用極とし、リチウム金属ホイルを対極として、 $1\text{M LiPF}_6$ を溶解したエチレンカーボネイトとジメチルカーボネイトとの混合物を電解液とするリチウム二次電池を製造した後、その性能をテストしてその結果を表1に示した。

#### 【0058】

#### 【表1】

	活物質				極板
	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$d_{002}(\text{\AA})$	$L_c(\text{\AA})$	極板密度(g/cc) (圧力: 1 トン/cm <sup>2</sup> )
実施例 1	20.1	1.9	3.368	905	1.7
実施例 2	53.1	2.1	3.361	1598	1.6
実施例 3	38.4	2.5	3.360	610	1.7
実施例 4	47.8	2.7	3.364	690	1.6
実施例 5	35.4	1.2	3.364	810	1.6
実施例 6	27.8	3.7	3.361	1035	1.7
実施例 7	54.2	6.7	3.361	715	1.6
実施例 8	43.1	1.5	3.360	1010	1.5
比較例 1	6.2	15.2	3.355	408	1.9
比較例 2	18.2	12.1	3.356	2020	2.0
比較例 3	19.2	5.3	3.357	2040	1.9
	電池特性				
	放電容量 (mAh/g)	効率 (%)	高率特性 (1C 容量)	寿命特性 (50 回、%)	
実施例 1	345	89.1	340	92	
実施例 2	353	90.1	345	93	
実施例 3	352	90.6	340	92	
実施例 4	345	88.0	338	91	
実施例 5	351	91.4	345	93	
実施例 6	352	90.1	342	90	
実施例 7	355	86	348	91	
実施例 8	351	92	345	93	
比較例 1	340	80	270	85	
比較例 2	335	83	250	84	
比較例 3	320	87	295	86	

【0059】表1に示されているように、実施例1ないし8の活物質は比表面積が1.5～6m<sup>2</sup>/g程度であって比較例1ないし2に比べて小さい値を有し、粒径は25 $\mu\text{m}$ 以上であって比較例1及び2に比べて非常に大きい値を有するので、実施例1ないし8による活物質の形状が球形であることがわかる。プレッシング工程後の極板密度を見ると、比較例1ないし3の場合には高結晶質活物質粒子の完全配向による極板密度の急増現象が発生したが、実施例1ないし8ではこのような現象が発生しなかったことがわかる。

【0060】図2(A)に示した実施例3の活物質は球形であるが、図3(A)に示した比較例2の活物質は鱗片状であることがわかる。また、図2(B)の実施例3による極板と図3(B)の比較例2による極板は極めて異なる表面状態であることがわかる。このように、実施例による活物質は球形であるので極板充填密度が高く、プレッシング工程時に完全配向する比較例による活物質とは異なって、結晶質炭素粒子のランダム配向を誘導して高率充放電特性及び寿命特性が良好な電池を提供することができる。その証拠として表1の結果を見ると、実施例1ないし8の電池が比較例1及び2に比べて優れた高率特性及び寿命特性を有する。また、本発明による活物質の向上された高率充放電特性及び寿命特性は、微細粒子間に形成されたマイクロボスチャンネルによる容

易な電解液含浸にも一部起因するものであると思われる。ここで、寿命特性は50サイクル充放電後の容量を初期容量に対するパーセント比率で示した。

【0061】表1に示されているように、結晶質炭素粒子間に非晶質炭素を導入した実施例1ないし8が比較例1及び2に比べて充放電効率も優れていることがわかる。

【0062】また、比較例3の場合は、非晶質被膜導入によって効率向上は図ることができたが高率特性は改善することができず、実施例1ないし8が比較例3に比べて優れた充放電特性を有することがわかる。

【0063】実施例5、比較例2及び比較例3で製造した活物質の構造を調べるために示差熱分析(DTA)を実施した。昇温範囲は200～1000℃、昇温速度は10℃/分、空気雰囲気中で示差熱分析を実施した結果を見ると、実施例5の場合には700℃を境界として700℃以下に非晶質と考えられるピークが1つと700℃以上に結晶質ピークと考えられるピークが1つ存在することから、造粒-複合物質が結晶-非晶質複合構造で合成されたことを確認することができた。示差熱分析結果を表2に示した。

【0064】

【表2】

	第1ピーク位置(℃)	第2ピーク位置(℃)	ピーク個数
実施例 5	674	790	2
比較例 2	-	860	1
比較例 3	-	848	1

【0065】表2に示されているように、効率、高率及び寿命特性まで全充放電特性が優れた本発明による負極活物質の場合、1000℃以下におけるDTA発熱ピー

クが2つ存在することがわかる。これは、炭化工程後に残存する非晶質炭素部が鱗片状又は板状結晶炭素のランダム配向を維持させ、球形の活物質形状を可能にするも

のである。従って、示差熱分析時のピークが非晶質、結晶質として2つ存在する活物質が本発明の効果を極大化することができる活物質であることがわかる。

#### 【0066】実施例9

石炭系ピッチをテトラヒドロフランで処理してテトラヒドロフラン不溶性成分を除去し、可溶性成分のみで構成されたテトラヒドロフラン可溶性ピッチを製造した。テトラヒドロフランに石炭系ピッチを溶解して製造した溶液（固形分30%）、即ち非晶質炭素前駆体溶液を準備した。粉末造粒器に粒径が約18 $\mu$ mである天然黒鉛及び粒径が約8 $\mu$ mである板状人造黒鉛の3：2重量比の混合物300gを投入した後、熱風で乾燥した。製造された非晶質炭素前駆体溶液500gを二流体ノズルによって流動している前記黒鉛混合物に約13g/minの速度で噴霧供給した。この時、天然黒鉛及び人造黒鉛の混合物と非晶質炭素前駆体の重量比は5：2とした。次いで、円板回転数を500rpmにして非晶質炭素前駆体溶液がコーティングされた状態の天然黒鉛及び板状黒鉛粒子を回転円板上で転がすことによってこれら粒子が多数個集まって二次粒子を形成した後、球形化するようにした。このように球形化された物質を乾燥した後1000℃で2時間熱処理し、分級して電池用活物質を製造した。結合剤としてポリビニリデンフルオライドをN-メチルピロリドンに溶解した溶液に、前記製造された負極活物質を混合してスラリーを製造した。このスラリーを銅ホイル集電体にキャストリングして負極極板を製造した。この極板を作用極とし、リチウム金属ホイルを対極として、1MLiPF<sub>6</sub>を溶解した4：4：1体積比のエチレンカーボネイト、ジメチルカーボネイト及びプロピレンカーボネイトの混合物を電解液とするリチウム二次電池を製造した。

#### 【0067】実施例10

電解液として1MLiPF<sub>6</sub>を溶解した42.5：42.5：15体積比のエチレンカーボネイト、ジメチルカーボネイト及びプロピレンカーボネイトの混合物を使用したこと以外は実施例9と同様に実施した。

#### 【0068】実施例11

電解液として1MLiPF<sub>6</sub>を溶解した2：2：1体積比のエチレンカーボネイト、ジメチルカーボネイト及びプロピレンカーボネイトの混合物を使用したこと以外は実施例9と同様に実施した。

#### 【0069】実施例12

電解液として1MLiPF<sub>6</sub>を溶解した4：4：1体積比のエチレンカーボネイト、ジメチルカーボネイト及びジエチルカーボネイトの混合物を使用したこと以外は実施例9と同様に実施した。

#### 【0070】実施例13

電解液として1MLiPF<sub>6</sub>を溶解した36：36：12：16体積比のエチレンカーボネイト、ジメチルカーボネイト、ジエチルカーボネイト及びプロピレンカーボネイトの混合物を使用したこと以外は実施例9と同様に実施した。

#### 【0071】実施例14

電解液として1MLiPF<sub>6</sub>を溶解した3：3：4体積比のエチレンカーボネイト、ジエチルカーボネイト及びプロピルアセテートの混合物を使用したこと以外は実施例9と同様に実施した。前記実施例9ないし14の電池の性能をテストしてその結果を表3に示した。

#### 【0072】比較例4

鱗片状天然黒鉛を負極活物質として実施例9と同様の方法を使用して極板及び電池を製造した。

#### 【0073】比較例5

粒径が約18 $\mu$ mである天然黒鉛及び粒径が約6 $\mu$ mである板状人造黒鉛の3：2重量比の混合物100gを、非晶質炭素前駆体であるフェノール樹脂20gをテトラヒドロフランに溶解した混合溶液（濃度：20%）に入れた後、還流(reflux)反応させて濾過(filtration)させた。得られた粉末を1000℃で2時間炭化させて結晶質炭素コアと非晶質炭素シェルを有する炭素活物質を得た。

#### 【0074】比較例6

電解液として1MLiPF<sub>6</sub>を溶解した1：1体積比のエチレンカーボネイト及びジメチルカーボネイトの混合物を使用したこと以外は実施例9と同様に実施した。

#### 【0075】比較例7

電解液として1MLiPF<sub>6</sub>を溶解したエチレンカーボネイト、ジメチルカーボネイト及びプロピレンカーボネイトの2：2：1体積比の混合物を使用したこと以外は比較例4と同様に実施した。

#### 【0076】比較例8

電解液として1MLiPF<sub>6</sub>を溶解したエチレンカーボネイト、ジメチルカーボネイト及びプロピレンカーボネイトの2：2：1重量比の混合物を使用したこと以外は比較例5と同様に実施した。結合剤としてポリビニリデンフルオライドをN-メチルピロリドンに溶解した溶液に、前記比較例4ないし8の活物質を混合してスラリーを製造した。このスラリーを銅ホイル集電体にキャストリングして負極極板を製造した。この極板を作用極とし、リチウム金属ホイルを対極として、1MLiPF<sub>6</sub>を溶解したエチレンカーボネイトとジメチルカーボネイトとの混合物を電解液とするリチウム二次電池を製造した後、その性能をテストしてその結果を表3に示した。

#### 【0077】

【表3】

	活物質			
	平均粒径( $\mu\text{m}$ )	比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$d_{\text{avg}}(\text{\AA})$	$L_c(\text{\AA})$
実施例 9	47.8	1.7	3.364	690
実施例 10	47.8	1.7	3.364	690
実施例 11	47.8	1.7	3.364	690
実施例 12	47.8	1.7	3.364	690
実施例 13	47.8	1.7	3.364	690
実施例 14	47.8	1.7	3.364	690
比較例 4	18.2	12.1	3.366	2020
比較例 5	19.2	5.3	3.357	2040
比較例 6	47.8	1.7	3.364	690
比較例 7	18.2	12.1	3.366	2020
比較例 8	18.3	8.7	3.357	2040
	電池特性			
	放電容量 (mAh/g)	効率 (%)	高率特性 (1C 容量)	寿命特性 (100 回、%)
実施例 9	345	90	340	81
実施例 10	348	90	340	80
実施例 11	347	89	339	80
実施例 12	346	89	339	79
実施例 13	348	89	340	79
実施例 14	343	88	337	-
比較例 4	345	80	289	75
比較例 5	320	87	295	78
比較例 6	348	90	338	80
比較例 7	343	85	335	60
比較例 8	310	83	310	63

【0078】表3に示されているように、実施例9ないし14による活物質は比表面積が $1.7\text{ m}^2/\text{g}$ 程度であって比較例4ないし8に比べて小さい値を有し、粒径は $47\mu\text{m}$ であって比較例4ないし8に比べて非常に大きい値を有するので、本発明による活物質が造粒-複合化された球形活物質であることがわかる。また、このような球形の活物質を極板に充填させることによって実施例9ないし14の電池が比較例4ないし8の電池に比べて高率充放電特性及び寿命特性が向上したことがわかる。

【0079】他の条件は同一であり、電解液の組成のみが異なる実施例11及び比較例6を比較した結果、充放電効率及び寿命特性が同等水準であることがわかる。この結果から、低温特性及び安全性の優れたプロピレンカーボネイトを添加した電解液を使用した実施例11の電池が、比較例6のエチレンカーボネイト/ジメチルカーボネイト系と同等水準を有することによって、容量が低下せずに電池の低温特性及び安全性の面で優れた電池の製造が可能であることがわかる。ここで、寿命特性は100サイクル充放電の後の容量を初期容量に対するパーセント比率で示した。

【0080】一般に、天然黒鉛、人造黒鉛などの結晶質炭素活物質を採用する電池に低温特性及び安全性の面で優れたプロピレンカーボネイト、ジエチルカーボネイト、プロピルアセテートなどを含む電解液を使用する場合、充放電効率が減少して電池の容量減少が引き起こされるが、本発明の場合には電解液と接触する部分が非晶質炭素であるので、プロピレンカーボネイト、ジエチルカーボネイト、プロピルアセテートなどを含む電解液を使用しても充放電効率の減少が全く発生しないことがわかる。さらに、結晶質炭素粒子間に非晶質炭素を導入して、電解液と接触する部分が非晶質炭素である実施例9

ないし14の電池が比較例4及び5に比べて充放電効率が優れていることがわかる。

【0081】実施例9ないし14による電池は低温特性及び安全性の優れたプロピレンカーボネイト、プロピルアセテート、ジエチルカーボネイトなどの電解液を使用することによって低温特性及び安全性が優れた電池を提供することができる。

#### 【0082】実施例15

石炭系ピッチ又は石油系ピッチをテトラヒドロフランに溶解した後、蒸留させてテトラヒドロフラン可溶性ピッチを製造した。このテトラヒドロフラン可溶性ピッチを最大粒径が $5\mu\text{m}$ である鱗片(flake)状微細黒鉛粒子と1:6の重量比で混合した後、適正量のテトラヒドロフランを添加して攪拌した。この混合溶液を蒸留させて得た物質を窒素雰囲気下の $430^\circ\text{C}$ で10時間程度加熱し、次いで減圧下で熱処理した。次いで、 $1000^\circ\text{C}$ で2時間熱処理した後、粉碎して平均粒径が $15\sim40\mu\text{m}$ である活物質を製造した。前記負極活物質とバインダとしてポリビニリデンフルオライドとをN-メチルピロリドンに溶解してスラリーを製造した後、これを集電体にコーティングして極板を製造した。前記極板、これに対する対極としてリチウム金属薄片及び電解質としてLiPF<sub>6</sub>等のリチウム塩を溶解したエチレンカーボネイトとジメチルカーボネイトとの混合物を使用してコイン形リチウムイオン電池を製造した後、初期充電容量、放電容量、充放電効率を測定して表4に示した。この時、充放電効率とは充電容量に対する放電容量の比率を示す。

#### 【0083】実施例16

テトラヒドロフラン可溶性ピッチを最大粒径が $5\mu\text{m}$ である鱗片状微細黒鉛粒子と1:4の重量比で混合したこと以外は実施例15と同様に実施した。

## 【0084】実施例17

テトラヒドロフラン可溶性ピッチを最大粒径が $5\mu\text{m}$ である鱗片状微細黒鉛粒子と1:1の重量比で混合したこと以外は実施例15と同様に実施した。

## 【0085】比較例9

負極活物質として結晶質炭素である微細黒鉛粒子を使用し、電解質として $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 等のリチウム塩を溶解したエチレンカーボネイト及びジメチルカーボネイトの混合物を使用したこと以外は、実施例1と同様の方法で極板及び電池を製造した。

## 【0086】比較例10

石炭系ピッチをテトラヒドロフランに溶解した後、蒸留させてテトラヒドロフラン可溶性ピッチを製造した。こ

のテトラヒドロフラン可溶性ピッチを窒素雰囲気下の $430^\circ\text{C}$ で10時間程度加熱し、再度、減圧下で熱処理した。次いで、 $1000^\circ\text{C}$ で2時間熱処理、 $2800^\circ\text{C}$ で黒鉛化した後、粉碎、分級して負極活物質を製造した。負極活物質として前記製造した負極活物質を使用し、電解質として $\text{LiPF}_6$ 等のリチウム塩を溶解したエチレンカーボネイトとジメチルカーボネイトとの混合物を使用したこと以外は実施例15と同様の方法で極板及び電池を製造した。

【0087】前記実施例15ないし17及び比較例9及び10で製造した電池の特性を下記の表4に示した。

## 【0088】

## 【表4】

	充電容量(mAh/g)	放電容量(mAh/g)	充放電効率(%)
実施例15	404	372	92.1
実施例16	410	368	89.8
実施例17	415	370	89.2
比較例9	431	345	80.0
比較例10	462	320	70.8

【0089】前記表4に示されているように、実施例15ないし17は比較例9及び10に比べて充放電効率が極めて優れていることがわかる。これは実施例15ないし17の場合、微細黒鉛粒子の表面が非晶質炭素によってコーティングされるので電解液との副反応が減少して放電容量及び非可逆容量が増加するためである。

## 【0090】実施例18

結晶質炭素である天然黒鉛100gを30%の硫酸溶液で還流(refluxing)して活性化した。活性化された天然黒鉛100gを、非晶質系炭素前駆体であるフェーノル樹脂20gをテトラヒドロフランに溶解した溶液(濃度20%)に添加して混合した。前記混合物を再還流し、 $110^\circ\text{C}$ で熱硬化させて粉末を得た。得られた粉末を $1000^\circ\text{C}$ の窒素雰囲気下で2時間炭化して非晶質炭素がコーティングされた天然黒鉛、即ち、結晶質炭素コアと非晶質系炭素シェルを有する負極活物質を製造した。前記負極活物質90重量%にバインダとしてポリビニリデンフルオライド10重量%及び溶媒としてN-メチルピロリドンを使用してスラリーを製造した。このスラリーを集電体であるCuホイル上に塗布し、乾燥した後に圧延して負極を製造した。前記負極と対極としてリチウム金属を使用してコイン形半電池(coin-type half cell)を製造した。

## 【0091】実施例19

石炭系ピッチをトルエンで処理してトルエン不溶性成分を除去し、可溶性成分のみで構成されたトルエン可溶性ピッチを製造した。このトルエン可溶性ピッチをトルエンに溶解して、非晶質炭素前駆体溶液を製造した。粉末造粒器に粒径が約 $18\mu\text{m}$ である天然黒鉛200gを投入した後、熱風で乾燥した。次いで、前記非晶質炭素前駆体溶液を二流体ノズルによって流動している前記結晶質炭素である天然黒鉛に約 $13\text{g}/\text{min}$ の速度で噴霧

供給した。この時、天然黒鉛と非晶質炭素前駆体の重量比は5:2とした。次いで、円板回転数を $500\text{rpm}$ にして非晶質炭素前駆体溶液がコーティングされた状態の天然黒鉛粒子を回転円板上で転がすことによってこれら粒子が多数個集まって二次粒子を形成した後、球形化するようにした。このように球形化された物質を乾燥した後、非活性雰囲気下の $1000^\circ\text{C}$ で2時間熱処理して負極活物質を製造した。製造された負極活物質を利用して前記実施例18と同様にコイン形の半電池を製造した。

## 【0092】実施例20

石炭系ピッチを軽油に溶解して非晶質炭素前駆体溶液(濃度20%)を製造した。この非晶質炭素前駆体溶液100gに天然黒鉛200gを含浸させた後、 $1000^\circ\text{C}$ の窒素雰囲気下で2時間炭化した。得られた物質を前記で製造された非晶質炭素前駆体溶液に含浸させ、炭化する工程を3回反復して負極活物質を製造した。前記方法で製造された負極活物質を利用して前記実施例18と同様にコイン形の半電池を製造した。

## 【0093】比較例11

天然黒鉛を使用して前記実施例18と同様にコイン形半電池を製造した。

【0094】まず、活物質の比結晶質炭素シェルが結晶質構造と非晶質構造との中間の形状を有することを調べるために、前記実施例18ないし20の負極活物質に対してTAインストルメント(TA instrument)社の示差熱分析を実施した。また、比較例11の負極活物質に対しても示差熱分析を実施した。示差熱分析は大気雰囲気下、常温で $1000^\circ\text{C}$ まで $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で温度を上昇させる条件で実施し、その結果を表5に示した。

【0095】示差熱分析の結果である発熱ピークが $700^\circ\text{C}$ 以下で存在すると非晶質炭素を意味し、 $700^\circ\text{C}$ 以

上で存在すると結晶質炭素を意味する。これは図4を見ると明確にわかる。図4に示されているように、結晶質炭素のみを使用した比較例11の活物質の発熱ピークは800～900℃で1つの発熱ピークが存在する。反面、実施例19及び20の活物質の場合には、非晶質炭素発熱ピークは元来の非晶質炭素の発熱ピーク位置との差異は大きくないが、多少高い温度の方に移動した。また、結晶質黒鉛の発熱ピークは元来の結晶質黒鉛の発熱ピーク位置より約100℃程度低い温度に移動したことがわかる。

【0096】このように、非晶質炭素の発熱ピークが僅かに高い温度の方に移動するのは非晶質炭素部分が結晶質黒鉛と接して約1000℃程度の炭化工程でも非晶質炭素が一部黒鉛化されたためであると考えられる。また、結晶質黒鉛の発熱ピークが元来の発熱ピーク位置より約100℃程度低い方に移動するのは非晶質炭素と結晶質黒鉛とが1つの粒子をなすので非晶質炭素と結晶

質黒鉛とを単純に混合する場合に比べて結晶質黒鉛への熱伝達が円滑なためであると考えられる。このように、非晶質炭素の発熱ピークが僅かに高い方に移動すると共に結晶質黒鉛の発熱ピークと一部重なることによって、全体的な発熱ピークは非晶質及び結晶質黒鉛の発熱ピーク2つが明確に区別されるように形成されず、約700～900℃の範囲にわたってショルダ(shoulder)を表すことがわかる。これは本発明の活物質の非晶質炭素シェルが非晶質構造と結晶質構造との中間の形状を有していることを意味する。

【0097】前記実施例18ないし20及び比較例11のコイン形半電池を0.2Cで充放電した後、容量及び効率を測定してその結果を下記の表5に示した。また、前記半電池を1Cで充放電した後、容量を測定してその結果を下記の表5に示した。

【0098】

【表5】

	EC/DMC/DEC (3/3/1)			EC/DMC/DEC/PC (39/37/12/1)		
	容量 [mAh/g]	効率 [%]	高率 [mAh/g]	容量 [mAh/g]	効率 [%]	高率 [mAh/g]
実施例 18	362	91	322	354	90.5	320
実施例 19	354	90	350	355	90.5	348
実施例 20	345	89.5	335	347	90	336
比較例 11	335	83	265	320	44	124

【0099】上記表5に示されたように、実施例18ないし20の電池は比較例11の電池に比べて容量及び効率が優れ、高率充放電容量も優れていることがわかる。また、実施例18ないし20の電池は有機溶媒としてプロピレンカーボネイトを使用した電解質を使用しても容量、高率の減少がなく、高率充放電容量も減少しないことがわかる。

【0100】実施例21

正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ を94重量%、バインダとしてポリビニリデンフルオライドを3重量%、導電体としてカーボンブラックを3重量%及び溶媒としてN-メチルピロリドンを使用して正極活物質スラリーを製造した。このスラリーを集電体であるAlホイル上に塗布し、乾燥した後で圧延して正極を製造した。有機溶媒としてエチレンカーボネイト、ジメチルカーボネイト及びジエチルカーボネイトの混合物を使用し、この有機溶媒に1MLiPF<sub>6</sub>を溶解して電解質を製造した。前記正極、電解質及び前記実施例18で製造された負極を利用して18650リチウム二次電池(full cell)を製造した。

【0101】実施例22

前記実施例19で製造された負極を使用したこと以外は前記実施例21と同様に実施してリチウム二次電池(full cell)を製造した。

【0102】実施例23

前記実施例20で製造された負極を使用したこと以外は前記実施例21と同様に実施してリチウム二次電池(full

cell)を製造した。

【0103】実施例24

有機溶媒としてエチレンカーボネイト、ジメチルカーボネイト、ジエチルカーボネイト及びプロピレンカーボネイトを使用したこと以外は前記実施例21と同様に実施した。

【0104】実施例25

有機溶媒としてエチレンカーボネイト、ジメチルカーボネイト、ジエチルカーボネイト及びプロピレンカーボネイトを使用したこと以外は前記実施例22と同様に実施した。

【0105】実施例26

有機溶媒としてエチレンカーボネイト、ジメチルカーボネイト、ジエチルカーボネイト及びプロピレンカーボネイトを使用したこと以外は前記実施例23と同様に実施した。

【0106】比較例12

前記比較例11で製造された負極を使用したこと以外は前記実施例21と同様に実施してリチウム二次電池(full cell)を製造した。

【0107】前記実施例21ないし26及び比較例12

の電池を利用して充放電サイクル数に応じた容量減少を測定してその結果を図5に示した。図5に示したように、実施例21ないし26の電池は充放電サイクルを400回進行した後も容量が初期容量に比べて約80%を維持することがわかる。これに反して、比較例12の電池は約50回進行した後に初期容量に比べて50%で

あり、容量が減少することがわかる。また、実施例21ないし26の電池はプロピレンカーボネートを電解質の有機溶媒として使用しても容量がむしろ増加するので、低温特性が優れたプロピレンカーボネートを使用し得ることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明実施例による負極活物質の断面図

【図2】本発明実施例による負極活物質のSEMを示す図で、そのうち(A)は負極活物質のSEMを示す図、(B)は負極活物質で製造した極板のSEMを示す図

【図3】本発明比較例による負極活物質のSEMを示す

図で、そのうち(A)は負極活物質のSEMを示す図、(B)は負極活物質で製造した極板のSEMを示す図

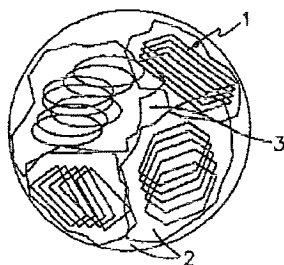
【図4】本発明の実施例と比較例に使用した負極活物質の示差熱分析結果を示す図

【図5】本発明の実施例と比較例によるリチウム二次電池の寿命特性を示す図

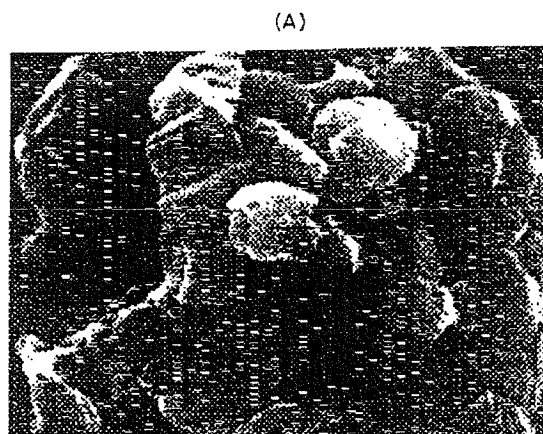
【符号の説明】

- 1 結晶質炭素一次粒子
- 2 非晶質炭素
- 3 マイクロボロスチャンネル
- 4 非晶質炭素

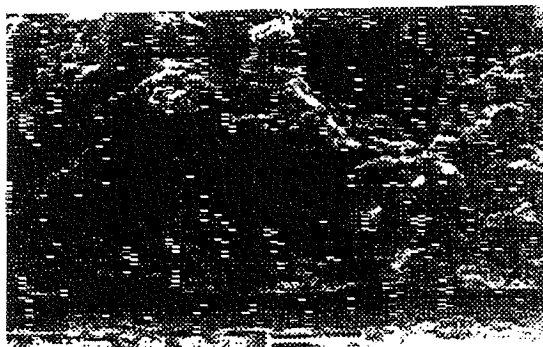
【図1】



【図2】



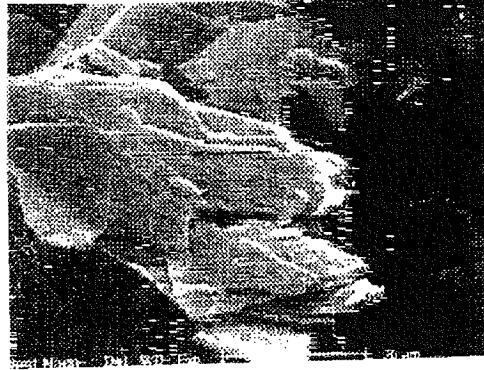
(B)



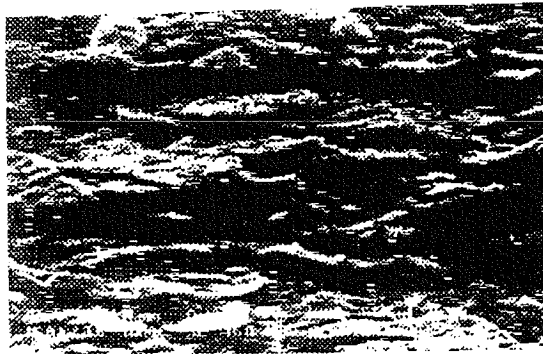


【図3】

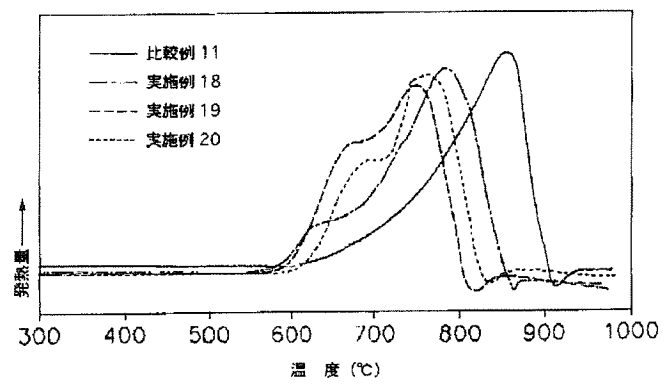
(A)



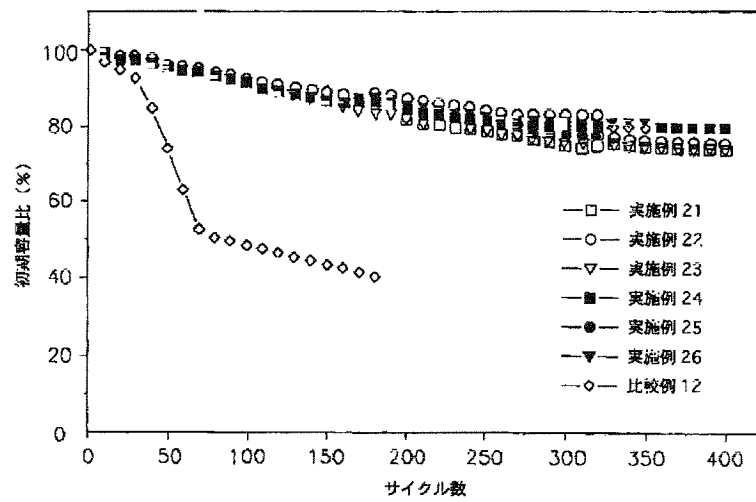
(B)



【図4】



【図5】



【手続補正書】

【提出日】平成11年5月24日

【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図2

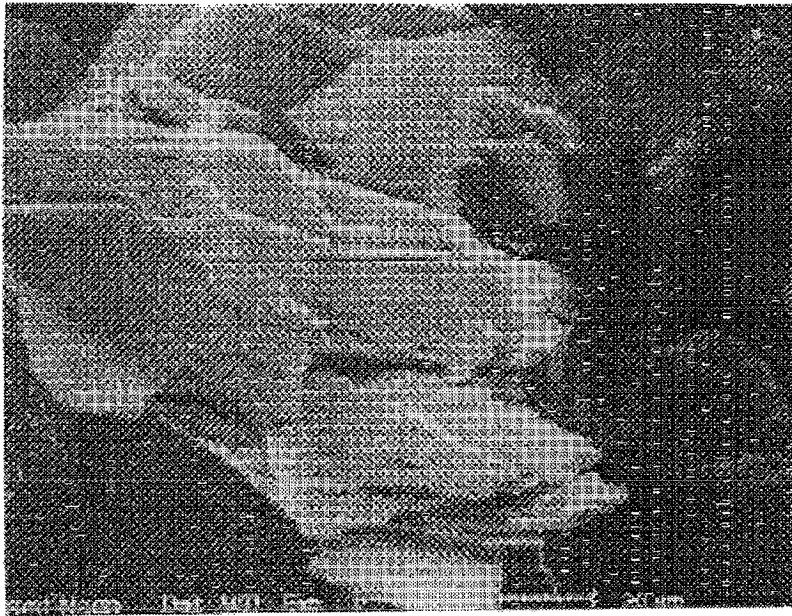
【補正方法】変更

【補正内容】

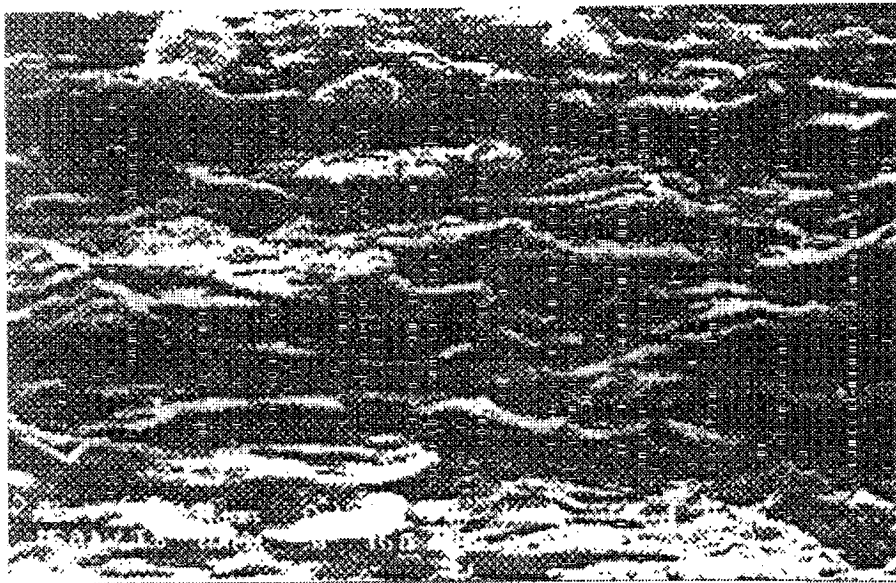
【図2】

図面代用写真

(A)



(B)



【手続補正2】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図3

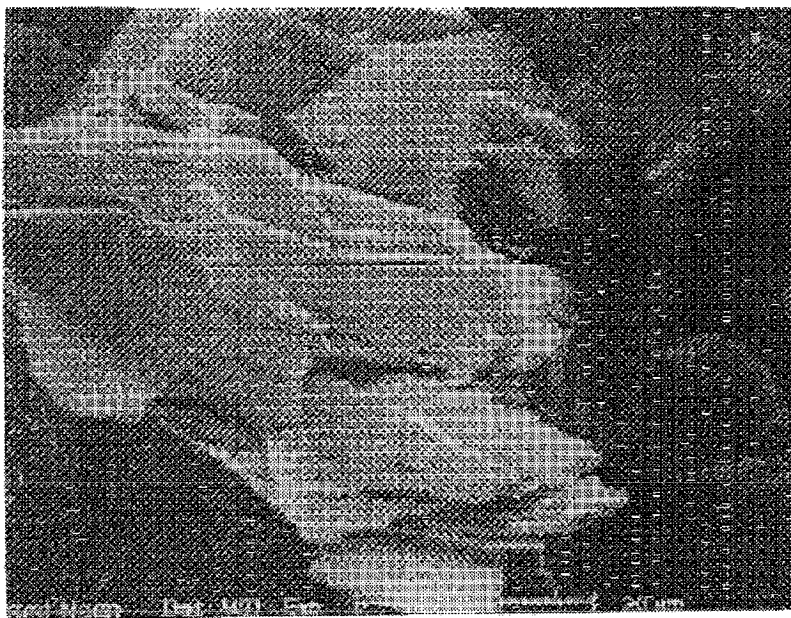
【補正方法】変更

【補正内容】

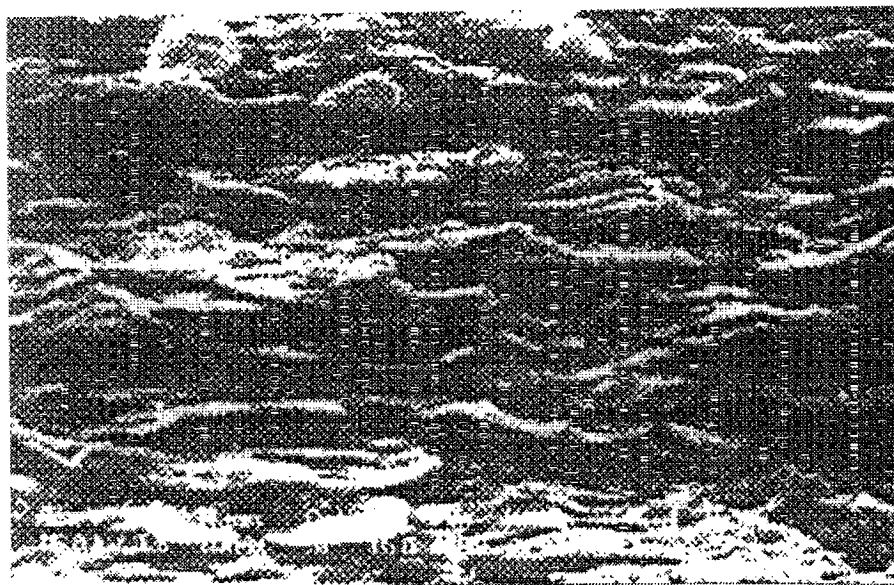
【図3】

図面代用写真

(A)



(B)



---

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 1999-16441

(32)優先日 1999年5月8日

(33)優先権主張国 韓国(KR)

(72)発明者 崔 完 旭

大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24-1

(72)発明者 金 相 珍

大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24-1